

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L2: Entry 11 of 13

File: DWPI

Jul 4, 1978

DERWENT-ACC-NO: 1978-57571A

DERWENT-WEEK: 197832

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Transparent, heat-shrinkable polyolefin film prodn. - by forming blend of high and low melting resins as tube or sheet, irradiating and drawing

PRIORITY-DATA: 1976JP-0150814 (December 17, 1976)

Search Selected

Search ALL

Clear

PATENT-FAMILY:

	PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/>	<u>JP 53075278 A</u>	July 4, 1978		000	
<input type="checkbox"/>	<u>JP 82034085 B</u>	July 21, 1982		000	

INT-CL (IPC): B29D 7/24; C08J 7/10; C08L 23/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 53075278A

BASIC-ABSTRACT:

A polyolefin resin blend consisting of ≥ 1 high melting resin and ≥ 1 low melting resin with the blend ratio of 10:90-45:55 and with the difference in melting point between the two being 10-80 degrees C, is formed into sheet or tube of thickness 100-1500 μ u.

The sheet or tube is irradiated with ionising radiation to a gel ratio of 10-80% and is drawn in machine or crosswise direction for orientation at a temp. below the m.pt. of the high melting resin and higher by ≥ 5 degrees C than that of the low melting resin. The elongation ratio is 3-15 (4-10). The stretched film is cooled rapidly to a temp. lower by 5 degrees C than the m.pt. of the low melting resin pref. within 30 seconds after the start of drawing.

The polyolefin resins are e.g. low and high density polyethylenes, polypropylene, ethylene-vinyl acetate copolymer, ionomer resin, syndiotactic 1,2-polybutadiene, ethylene-propylene copolymer, ethylene-butene copolymer and ethylene-ethyl acrylate copolymer. The film shows a shrinkage percentage-temp. curve gentler than that of the conventional olefinic shrinkable film. It is also excellent in transparency and has a high shrinkage stress.

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

⑩日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開
昭53-75278

⑫Int. Cl. ²	識別記号	⑬日本分類	庁内整理番号	⑭公開	昭和53年(1978)7月4日
B 29 D	7/24 //	25(5) K 4	6613-37		
C 08 J	7/10	25(1) C 111.8	6358-48	発明の数	1
C 08 L	23/00	25(5) K 124	6365-47	審査請求	未請求

(全 6 頁)

⑮熱収縮性フィルムの製造方法

⑯特 願 昭51-150814
⑰出 願 昭51(1976)12月17日
⑱発 明 者 井上正
川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号 旭ダウ株式会社内
同 藤田升将
川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号 旭ダウ株式会社内

⑲発 明 者 桑原積
川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号 旭ダウ株式会社内
⑳出 願 人 旭ダウ株式会社
東京都千代田区有楽町1丁目1
番2号
㉑代 理 人 弁理士 三宅正夫

明 細 書

1 発明の名称

熱収縮性フィルムの製造方法

2 特許請求の範囲

(1) 少くとも一種の高融点樹脂と低融点樹脂との重量比が10～45対90～55であり、かつそれら樹脂の融点差が10～85℃であるポリオレフィンブレンド樹脂をシート又はチューブ状に溶融押出成形し、該成形物をゲル分率が10～80%になるようにイオン化放射線照射し、ついで高融点樹脂の融点以下、低融点樹脂の融点の5℃以上の温度範囲で少くとも一方向に延伸することを特徴とする熱収縮性フィルムの製造方法。

(2) シート状又はフィルム状成形物の厚さが100～1,500μである特許請求の範囲第1項記載の熱収縮性フィルムの製造方法。

(3) 延伸倍率が3～15である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の熱収縮性フィルムの製造方法。

(4) 延伸倍率が4～10である特許請求の範囲第

1項又は第2項記載の熱収縮性フィルムの製造方法。

(5) 延伸後急速に冷却する特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の熱収縮性フィルムの製造方法。

3 発明の詳細を説明

本発明は、新規な熱収縮性フィルムの製造法に關し、更に詳しくは、従来のポリオレフィン系熱収縮性フィルムよりも、熱収縮率-収縮温度曲線の傾きがゆるやかなポリオレフィン系熱収縮性フィルムの製造方法に關するものである。

熱収縮性フィルム(以下シュリンクフィルムという)は、低密度ポリエチレン(以下LDPEという)系、ポリプロピレン(以下PPという)系およびポリ塩化ビニル(以下PVCという)系のシュリンクフィルムが代表的なものであり、これらは被包装物を一旦簡單(ルーズ)に包装(一次ラップという)した後、ホットトンネルを通過させるなどの方法で加熱し、フィルムを収縮(以下二次ラップという)させることによりタイトな包装

に仕上げるものである。LDPE系フィルムは透明性が悪く、収縮応力が小さいばかりでなく、収縮温度が低い利点を有するものの熱収縮率-収縮温度曲線の傾きの立上りが大きい。即ち、ある温度(通常100℃前後)に達すると急激に大きな熱収縮率を有し、逆にその温度よりも5℃でも低い場合には、極端に小さい熱収縮率しか持たない。また、大きな熱収縮率を常に与えるために必要以上に温度を上げると、樹脂の軟化により破袋するという欠点があり、ホットトンネルの温度コントロールが難しい。PP系シュリンクフィルムは熱収縮率-収縮温度曲線は、ゆるやかなものの、通常の収縮包装に必要な熱収縮率(少なくとも、縦、横方向の一方が20~50%)を得るための温度(以下、適正収縮温度という)が高いという欠点がある。PVC系シュリンクフィルムは、熱収縮率-収縮温度曲線の傾きがゆるやかであり、また適正収縮温度も低温であり、可塑剤の添加量により可成りの巾で変えることが可能である。

適正収縮温度については、一般に低い方が被包

装物に対する、熱の影響を抑えることができるので好ましく、特に熱収縮率-収縮温度曲線の傾きがゆるやかなものは、ホットトンネルの温度コントロール巾を広くできるので好ましい。

特に、この特性を有するシュリンクフィルムは二次ラップ時の破袋および収縮不足による皺の発生等の包装ミスがないことにより、実用上具備すべき非常に大きな特性を有したシュリンクフィルムとなる。本発明者らは、このような観点より鋭意検討した結果、融点(DSCで測定される。以下同じ)が異なる樹脂をブレンドし、押出機より擠押出して、シート又はチューブを作り、これにイオン化放射線を照射架橋させて、融点の低い方の樹脂の耐熱温度を上げた後、次いで、加熱延伸して配向させ、製品フィルムとすることにより透明性の良好な、収縮応力の大きい、しかも熱収縮率-収縮温度曲線の傾きがゆるやかでかつ適正収縮温度が、融点の高い樹脂単独のシュリンクフィルムのそれよりも相当低いという特性を有するフィルムを得ることが出来ることを見出したものであ

る。

融点が異なるという場合の上限は、特に限定はしないが、ポリオレフィン系樹脂では、PPが最も高く(例えば165℃)、酢酸ビニル含量の多いエチレン-酢酸ビニル共重合体(以下EVAという)が最も低い(例えば約90℃)。この組み合わせの場合、70~85℃程度の融点差があるが、実用上はこの程度の温度差でも十分効果をもたらしめることができる。融点の差が小さい場合についても、その違いの範囲内において熱収縮率-収縮温度曲線の傾きをゆるやかにできるがその差が、余り小さい場合には実用上の効果が小さいので10℃は少なくとも必要であつて、必要の範囲内で、ブレンドすべき樹脂を選ばなければならない。本発明に用いられる樹脂は、LDPE、高密度ポリエチレン(以下HDPEという)、PP、EVA、アイオノマー樹脂(以下IRという)、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン(以下PBという)、エチレンと他のオレフィンとの例えばエチレンを50%以上含むプロピレン、プ

テンの共重合体及びエチレン-エチルアクリレート共重合体である。

ブレンドする割合は、融点の高い樹脂を全樹脂量の多くても50重量%以下、好ましくは45重量%以下の割合でブレンドする。これは、フィルムが収縮する場合は、融点の高い方の樹脂の影響を、より多く受けるためである。一方、ブレンド割合の最低限は5重量%程度であるが、余り少ないとブレンドの効果が得られず融点の低い樹脂のみの熱収縮率-収縮温度曲線と大差がなくなるため、通常、10重量%程度以上である。即ち、高融点樹脂と低融点樹脂との重量比は10~45対90~55である。

ブレンド樹脂の押出は、通常押出機を用いて、必要厚さのシート又はチューブを成形して、イオン化放射線を照射し、次いで延伸して配向させ製品フィルムとする。この場合、シート又はチューブの厚さはイオン化放射線を均一に照射できる厚さであればよく、延伸倍率と延伸後のフィルム厚みにより決まるものであるが、通常100~1500

μが、取扱上も照射梁橋を均一に行う上からも適当である。押出温度は、樹脂の種類及びメルトインデックス（以下MIという）の大小によつて適当に選べばよく、融点の高い樹脂に合わせて選ぶ。イオン化放射線の照射量は、後記する測定法に従つて測定したゲル分率で表わすが、本発明の効果を発現させるためには、10～80%の範囲内が適当である。なお、ゲル分率は沸騰P-キシレンで試料を抽出し、不溶解部分の割合を次式により表示したものである。

$$\text{ゲル分率(\%) = } \frac{(\text{P-キシレン抽出前の試料重量}) - (\text{P-キシレン抽出された重量})}{(\text{P-キシレン抽出前の試料重量})} \times 100$$

ゲル分率が低すぎると、安定な延伸が出来ない。これは融点の低い方の樹脂の耐熱性が、十分にあらつていないためだと思われる。また、ゲル分率が高すぎると延伸の際、延伸倍率が大きくとれないことから、本発明の効果を発現させるためには、上記した10～80%の範囲が適当である。延伸加熱温度は、融点の低い方の樹脂の融点より

5℃以上、融点の高い方の樹脂の融点と同じか、それ以下の温度が適当である。この範囲より低くても延伸は出来るが安定な延伸は難しい。一方、この範囲より高い温度では成膜は安定にできるものの、フィルムに十分な配向がかからず、その結果、収縮応力の大きいシュリンクフィルムは得難い。従つて、延伸温度は、融点の高い方の樹脂の融点以下が望ましい。延伸は機械方向（以下MDという）、横方向（以下CDという）に行うが、少なくとも一方向に3倍以上行うことにより十分な配向をかけることができる。この場合、延伸を開始してからなるべく早く融点の低い樹脂の融点よりも5℃以下に冷却することが必要である。好しくは30秒以内で冷却することが望ましい。延伸倍率は一方向に1.5倍程度までとることができるが、シート又はチューブの厚さと製品フィルムの厚さの関係及びMD又はCDの延伸倍率のとり方により適当に選べばよいが、通常、一方向10倍以下程度で十分目的を達することができる。得られるフィルムの機械的物性は、梁橋延伸フィルム

μの一般的物性と同等の効果が現われており、未架橋延伸フィルムに比べて、引張破断強度は、4倍以上になり、引張破断伸び度は1/4～1/6位まで抑えることができる。透明性は、ブレンドする樹脂の種類により異なるが、少なくとも未架橋のフィルムに比べて、格段に良くなる。このことは、梁橋フィルムの特徴であり、特公昭37-18893号公報あるいは、英国特許第992,987号明細書等に述べられている効果と同じである。しかしながら、これらの方法で得られるフィルムは、前述した様な熱収縮率-収縮温度曲線の傾きの立ち上がりが大きく、本発明のように、その傾きを、任意にコントロールすることはできない。本発明のポリマーブレンドを行うに際し、融点の高い樹脂は、その融点が大巾に違つていても、必要に応じて2種以上混合して用いてもよく、その割合は、目的に応じて任意である。しかしながら、融点の低い方の樹脂に対する、融点の高い方の樹脂のブレンド割合は、前述の如く、好ましくは全樹脂中10～45重量%の範囲で選ばなければならない。

プラスチックの加工で、通常用いられる少量の添加剤や改質剤、すなわち抗酸化剤、熱安定剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、スリッパ剤、顔料着色剤、防曇剤、粘着付与剤等が、本発明のシュリンクフィルムの製造に際して用いられることができる。本発明のシュリンクフィルムは、PE系シュリンクフィルム、PP系シュリンクフィルム、PVC系シュリンクフィルムと何様の用途に用いることができることは言うまでもない。即ち、物品の集積、カバー、ディスプレイ効果、保護、保存効果、等を目的として用いられる。これらは、通常、少なくとも円筒状か、袋状シールして用いられるが、本発明のシュリンクフィルムは、ブレンドする樹脂の融点差が20℃以上違つたものは単にオーバーラップして、ホットトンネルを過すだけで、即ち一次ラップでは、特にシールしなくても、二次ラップすることにより、二次ラップの工程で、溶融温度の低い方の樹脂の溶融温度より高い温度条件になるように、ホットトンネル条件を選ぶことにより、フィルム両面をヒ-

トシールできる特徴を有している。

以下に実施例により更に詳細に説明する。

実施例 1

酢酸ビニル含量 10 重量% の EVA (MI = 1.0 融点 92℃) と HDPE (MI = 1.0 密度 = 0.950 融点 126℃) を 7 対 3 の割合でブレンドし、L/D = 2.8 の 45 mm 押出機に環状ダイを取り付け、ダイ温度 220℃ で、チューブ状に押出し、ダイより 150 mm 下方に水冷リングを取り付け、水にてチューブを急冷し、定速引取機で引き取り、直径 500 mm、肉厚 500 μ のチューブを成膜した。このチューブをフラットにし、電子線照射装置 (日新ハイボルトエージ社製) で、500 K V - 25 mA の条件で、ゲル分率が 55% になるよう裏、表 2 回ずつ照射した。この条件で照射量は、16 メガラッドであつた。この照射処理したチューブを、内径 150 mm、長さ 600 mm の赤外線加熱炉に 4 m/min の速度で送り込み、炉の下端から、1200 mm の所にセットしたニツプロールで 20 m/min の速度で引きとる。即ち MD

特開昭53-75278(4)

倍率 (以下 TuR という) が 5 倍である。加熱の度合は、加熱炉出口のチューブ温度が 100℃ になるように加熱する。引取ニツプロールの上部には、開口度、45°、高さ 400 mm、1 本あたりのロール径 40 mm よりなるデフレーターが取り付けられており、また炉の下端より 300 mm のところに、内径 400 mm のエアーリングが取り付けられている。加熱されたチューブに、エアーガンを用いて空気を注入し、チューブをふくらます。ふくらんだチューブ (以下パプルという) は、エアーリングからの空気により冷却され、デフレーターでパプルをフラットにし、ニツプロールにより引き取る。このときのパプルの直径が 350 mm になるようエアーを注入した。すなわち、OD 倍率 (以下 BuR という) は 7 倍である。また、ニツプロールに入るときフィルム温度は 65℃ であつた。得られたフィルムは厚さ約 1.4 μ でその物性を第 1 表に示した。また、熱収縮率 - 収縮温度曲線は第 1 図のとおりである。一方、上記と全く同様の条件で EVA のみのフィルムを作り、物性と熱収

縮率 - 収縮温度曲線を第 1 表及び第 1 図に示した。第 1 図からわかるように、ブレンドフィルムは熱収縮率 - 収縮温度曲線の傾きが著しくゆるやかになつている。第 1 図では MD の熱収縮率 - 収縮温度曲線を示したが、OD についても同様の傾向であつた。

第 1 表

	引張破断強度 (kg/mm ²)		引張破断伸度 (%)		熱収縮応力 (g/mm ²)		ヘイズ(%)
	MD	OD	MD	OD	MD	OD	
ブレンドフィルム	10.2	11.4	110	95	110	170	0.9
EVA のみのフィルム	9.8	10.5	140	120	110	190	0.8

実施例 2 ~ 3、比較例 1 ~ 2

実施例 1 と同様の方法、条件でポリマーのブレンド割合のみをかえて実施した。ブレンド割合は第 2 表の通りであり、ゲル分率は実施例 2 は 62%、実施例 3 は 52% であつた。得られた熱収縮率 - 収縮温度曲線は、第 2 図に示した通りである。

第 2 図から判るように、HDPE の混合量が 5 重量% 以下であればその効果はなく、第 1 図の EVA のみのフィルムと同じになり、また 50 重量% 以上では EVA の効果がなくなる。

第 2 表

	EVA (%)	HDPE (%)
実施例 2	90	10
" 3	60	40
比較例 1	95	5
" 2	50	50

実施例 4 ~ 6

酢酸ビニル含量 10 重量% の EVA (MI = 1.0 融点 92℃) と PP (MFR_{250℃} = 8 密度 = 0.90 融点 165℃) を第 3 表に示すブレンド割合でブレンドし、実施例 1 と同様の押出機を用いて、ダイ温度を 240℃ に設定して、直径 50 mm、厚み 400 μ のチューブを成膜し、電子線照射装置にて、15 メガラッド照射した。照射後のゲル分率

第 4 表

	引張破断強度 (kg/mm^2)		引張破断伸度 (%)		熱収縮応力 (g/mm^2)	
	MD	CD	MD	CD	MD	CD
実施例 4	11.9	8.6	115	155	160	100
" 5	8.5	6.0	100	155	150	100
" 6	9.0	6.0	84	235	160	90

は実施例 4 は 55%、実施例 5 は 48%、実施例 6 は 44% であった。この照射架橋したチューブを実施例 1 と同じ延伸装置にて加熱炉出口のチューブ温度が 140℃ になるように加熱して、実施例 1 と同様の操作にて、 $TuR = 6$ 倍、 $BuR = 4$ 倍で 2 軸延伸を行つた。フィルム厚みは 17μ で、その物性は第 4 表に示し、熱収縮率 - 収縮温度曲線は第 5 図に示した。

第 3 表

	EVA(%)	PP(%)
実施例 4	90	10
" 5	80	20
" 6	70	30

実施例 7

メタアクリル酸含量 20%、中和度 40 モル% の Na タイプの IR ($MI = 0.9$ 、融点 87℃) と HDPE ($MI = 1.0$ 密度 = 0.95 融点 126℃) を 8 対 2 のブレンド割合でブレンドし、ダイ温度 200℃、加熱炉出口のチューブ温度 110℃ 以外は、実施例 1 と同じ条件で成膜した結果、第 4 図に示す熱収縮率 - 収縮温度曲線のフィルムを得た。なお、照射後のゲル分率は 53% であった。

実施例 8

シンジオタクチック 1,2 ポリブタジエン

($MFR_{150^\circ C} = 3$ 融点 80℃) と PP ($MFR_{250^\circ C} = 8$ 密度 = 0.90 融点 165℃) とを 7 対 3

の割合でブレンドし、押出温度 200℃ でチューブを成膜し、照射線量 8 メガラッド、加熱炉出口のチューブ温度 130℃ 以外は、実施例 1 と同様の方法で 2 軸延伸を行つた。なお、照射後のゲル分率は 40% であった。熱収縮率 - 収縮温度曲線を第 5 図に示した。

4. 図面の簡単な説明

図は何れも熱収縮^性フィルムの熱収縮率と収縮温度との関係を示すもので、第 1 図、第 2 図は本発明に用いられる混合樹脂と単独樹脂とのグラフ的比較を示す図、第 3 図、第 4 図及び第 5 図は何れも本発明の実施例のグラフ図である。

代理人 三宅正夫

